

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/008072

International filing date: 27 April 2005 (27.04.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-130620
Filing date: 27 April 2004 (27.04.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 30 June 2005 (30.06.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2 0 0 4 年 4 月 2 7 日

出 願 番 号
Application Number: 特 願 2 0 0 4 - 1 3 0 6 2 0

パリ条約による外国への出願
に用いる優先権の主張の基礎
となる出願の国コードと出願
番号
J P 2 0 0 4 - 1 3 0 6 2 0
The country code and number
of your priority application,
to be used for filing abroad
under the Paris Convention, is

出 願 人
Applicant(s): 松下電器産業株式会社
森 勇介

2 0 0 5 年 6 月 1 5 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



【書類名】	特許願
【整理番号】	2047550053
【提出日】	平成16年 4月27日
【あて先】	特許庁長官 殿
【国際特許分類】	H01L 21/205
【発明者】	
【住所又は居所】	大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内
【氏名】	峯本 尚
【発明者】	
【住所又は居所】	大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内
【氏名】	北岡 康夫
【発明者】	
【住所又は居所】	大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内
【氏名】	木戸口 勲
【発明者】	
【住所又は居所】	大阪府吹田市山田丘 2 番 1 号 大阪大学大学院工学研究科内
【氏名】	森 勇介
【発明者】	
【住所又は居所】	大阪府吹田市山田丘 2 番 1 号 大阪大学大学院工学研究科内
【氏名】	川村 史朗
【発明者】	
【住所又は居所】	大阪府吹田市山田丘 2 番 1 号 大阪大学大学院工学研究科内
【氏名】	佐々木 孝友
【発明者】	
【住所又は居所】	大阪府吹田市山田丘 2 番 1 号 大阪大学大学院工学研究科内
【氏名】	梅田 英和
【特許出願人】	
【識別番号】	000005821
【氏名又は名称】	松下電器産業株式会社
【特許出願人】	
【識別番号】	598058298
【氏名又は名称】	森 勇介
【代理人】	
【識別番号】	110000040
【氏名又は名称】	特許業務法人池内・佐藤アンドパートナーズ
【代表者】	池内 寛幸
【電話番号】	06-6135-6051
【連絡先】	担当は辻丸光一郎
【手数料の表示】	
【予納台帳番号】	139757
【納付金額】	16,000円
【提出物件の目録】	
【物件名】	特許請求の範囲 1
【物件名】	明細書 1
【物件名】	図面 1
【物件名】	要約書 1
【包括委任状番号】	0108331

【書類名】 特許請求の範囲

【請求項 1】

ガス供給装置、反応容器、耐圧容器および加熱器を備え、前記耐圧容器内に前記反応容器が収納され、前記反応容器内に結晶原料およびガスを導入して前記加熱器で加熱し、かつ加圧雰囲気下で液相成長法により結晶を成長する結晶製造装置であって、前記反応容器は、ガス導入口およびガス排出口を有し、前記ガス導入口を介して前記反応容器と前記ガス供給装置が連結され、前記ガス供給装置から供給されるガスは、まず前記ガス導入口を通り前記反応容器内に導入され、ついで、前記ガス排出口から前記耐圧容器の内部若しくは外部の少なくとも一つに排出可能な装置。

【請求項 2】

前記ガス導入口および前記ガス排出口に、それぞれ接続部が配置されており、かつ前記反応容器は、前記耐圧容器内部から着脱自在である請求項 1 記載の装置。

【請求項 3】

前記ガス導入口および前記ガス排出口の少なくとも一方に、ガス開閉機構が配置されている請求項 1 または 2 記載の装置。

【請求項 4】

前記ガス導入口およびガス排出口の内径が、10 mm 以下である請求項 1 から 3 のいずれかに記載の装置。

【請求項 5】

前記ガス導入口およびガス排出口の少なくとも一方に、余長部が設けられている請求項 1 から 4 のいずれかに記載の装置。

【請求項 6】

前記余長部の形状が、コイル状若しくは波形状である請求項 5 記載の装置。

【請求項 7】

前記余長部の長さが、5 mm 以上である請求項 1 から 6 のいずれかに記載の装置。

【請求項 8】

前記余長部の長さが、20 mm 以上である請求項 1 から 6 のいずれかに記載の装置。

【請求項 9】

前記余長部の長さが、100 mm 以上である請求項 1 から 6 のいずれかに記載の装置。

【請求項 10】

前記ガス供給装置で供給されたガスにより、前記反応容器内および前記耐圧容器内の双方の雰囲気圧力が制御される請求項 1 から 9 のいずれかに記載の装置。

【請求項 11】

さらに、ガス流量調整器および圧力調整器を有し、前記ガス流量調整器を介して前記ガス供給装置から前記反応容器にガスが導入され、前記耐圧容器がガス排出口を有し、このガス排出口に前記圧力調整器が接続され、前記ガス流量調整器および圧力調整器によって、前記反応容器内および前記耐圧容器内の雰囲気圧力が制御される請求項 10 記載の装置。

【請求項 12】

さらに、回収装置を有し、前記圧力調整器に前記回収装置が接続され、前記回収装置によって、蒸発した結晶原料が回収される請求項 11 記載の装置。

【請求項 13】

前記ガス供給装置が、第 1 のガス供給装置および第 2 のガス供給装置を含み、前記耐圧容器が、ガス導入口を有し、前記第 1 のガス供給装置が前記反応容器の前記ガス導入口に接続され、前記反応容器のガス排出口は、前記耐圧容器外部と直接連通し、前記第 2 のガス供給装置が、前記耐圧容器の前記ガス導入口に接続され、前記第 1 のガス供給装置および前記第 2 のガス供給装置により、前記反応容器内および前記耐圧容器内の雰囲気圧力が、それぞれ独立して制御される請求項 1 から 12 のいずれかに記載の装置。

【請求項 14】

前記耐圧容器が、さらにガス排出口を有する請求項 13 記載の装置。

【請求項 15】

さらに、第 1 のガス流量調整器、第 2 のガス流量調整器、第 1 の圧力調整器および第 2 の圧力調整器を有し、前記第 1 のガス流量調整器を介して前記第 1 のガス供給装置から前記反応容器にガスが導入され、前記反応容器の前記ガス排出口と前記第 1 の圧力調整器とが接続され、前記第 2 のガス流量調整器を介して前記第 2 のガス供給装置から前記耐圧容器にガスが導入され、前記耐圧容器の前記ガス排出口が前記第 2 の圧力調整器に接続され、前記第 1 のガス流量調整器および第 1 の圧力調整器によって前記反応容器内の雰囲気圧力が制御され、前記第 2 のガス流量調整器および第 2 の圧力調整器によって前記耐圧容器内の雰囲気圧力が制御される請求項 14 記載の装置。

【請求項 16】

前記反応容器に導入するガスと、前記耐圧容器に導入するガスとが、その純度において異なる請求項 15 記載の装置。

【請求項 17】

前記反応容器に導入するガスの純度が、99.9%以上であり、前記耐圧容器に導入するガスの純度が、99%以下である請求項 16 記載の装置。

【請求項 18】

前記反応容器に導入するガスと、前記耐圧容器に導入するガスとが、その種類において異なる請求項 15 記載の装置。

【請求項 19】

前記反応容器に導入するガスが、窒素であり、前記耐圧容器に導入するガスが、希ガスである請求項 18 記載の装置。

【請求項 20】

前記反応容器に導入するガスが、窒素であり、前記耐圧容器に導入するガスが、空気である請求項 18 記載の装置。

【請求項 21】

さらに、回収装置を有し、前記第 1 の圧力調整器に前記回収装置が接続され、前記回収装置によって、蒸発した結晶原料が回収される請求項 15 から 20 のいずれかに記載の装置。

【請求項 22】

前記加熱器が、誘導加熱型ヒータである請求項 1 から 21 のいずれかに記載の装置。

【請求項 23】

製造対象の結晶がIII族窒化物結晶であり、前記反応容器に導入されるガスが窒素含有ガスを含み、その結晶材料が、III族元素を含み、前記窒素とIII族元素とを反応させる請求項 1 から 22 のいずれかに記載の装置。

【請求項 24】

前記III族元素が、ガリウム、アルミニウムおよびインジウムからなる群から選択される少なくとも一つであり、前記結晶が $Al_xGa_yIn_{1-x-y}N$ （ただし、 $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$ 、 $0 \leq x + y \leq 1$ ）である請求項 23 記載の装置。

【請求項 25】

反応容器において、アルカリ金属またはアルカリ土類金属の少なくとも一方からなる融液の存在下でIII族元素と窒素とを反応させる請求項 23 または 24 記載の装置。

【請求項 26】

前記窒素含有ガスが、窒素ガス、アンモニアガス若しくは前記両ガスの混合ガスである請求項 23 から 25 のいずれかに記載の装置。

【請求項 27】

反応容器内に結晶原料およびガスを導入して加熱器で加熱し、かつ加圧雰囲気下で結晶を成長する結晶製造方法であって、前記反応容器は、ガス導入口およびガス排出口を有し、前記ガス導入口を介して前記反応容器とガス供給装置が連結され、前記ガス供給装置から供給されるガスを、まず前記ガス導入口を通して前記反応容器内に導入し、ついで、前記ガス排出口から前記耐圧容器の内部若しくは外部の少なくとも一つに排出する製造方法。

【請求項 28】

前記ガス導入口および前記ガス排出口に、それぞれ接続部が配置されており、かつ前記反応容器は、前記耐圧容器内部から着脱自在であり、前記ガス導入口および前記ガス排出口の少なくとも一方に、ガス開閉機構が配置されており、結晶製造に先立ち、前記耐圧容器外において、不活性ガスの雰囲気下、結晶原料を前記反応容器に入れ、前記ガス開閉機構を閉じて前記反応容器を密閉し、この反応容器を前記耐圧容器内に収納し、前記接続部により前記ガス供給装置と接続し、前記ガス開閉機構を開き、この状態で前記ガスを前記反応容器内に導入する請求項 27 記載の方法。

【請求項 29】

前記耐圧容器外において、不活性ガスの雰囲気下、結晶原料を反応容器に入れた後に、さらに、前記反応容器を加熱して前記結晶原料の融液を形成する工程を含む請求項 27 または 28 記載の方法。

【請求項 30】

前記反応容器を加熱して前記結晶原料の融液を形成した後に、さらに、前記融液を攪拌する工程を含む請求項 29 記載の方法。

【請求項 31】

ガス流量調整器を介して前記ガス供給装置から前記反応容器にガスが導入され、前記耐圧容器がガス排出口を有し、このガス排出口に圧力調整器が接続され、前記ガス流量調整器および圧力調整器によって、前記反応容器内および前記耐圧容器内の雰囲気圧力が制御され、前記反応容器に導入するガスと、前記耐圧容器に導入するガスとが、同一である請求項 27 から 30 のいずれかに記載の方法。

【請求項 32】

前記耐圧容器が、ガス導入口を有し、第 1 のガス供給装置が前記反応容器の前記ガス導入口に接続され、前記反応容器のガス排出口は、前記耐圧容器外部と直接連通し、第 2 のガス供給装置が、前記耐圧容器の前記ガス導入口に接続され、前記第 1 のガス供給装置および前記第 2 のガス供給装置により、前記反応容器内および前記耐圧容器内の雰囲気圧力が、それぞれ独立して制御され、前記反応容器に導入するガスと、前記耐圧容器に導入するガスとが、異なる請求項 27 から 30 のいずれかに記載の方法。

【請求項 33】

前記反応容器に導入するガスが、窒素であり、前記耐圧容器に導入するガスが、希ガスである請求項 32 記載の方法。

【請求項 34】

前記反応容器に導入するガスが、窒素であり、前記耐圧容器に導入するガスが、空気である請求項 32 記載の方法。

【請求項 35】

前記耐圧容器が、ガス導入口を有し、第 1 のガス供給装置が前記反応容器の前記ガス導入口に接続され、前記反応容器のガス排出口は、前記耐圧容器外部と直接連通し、第 2 のガス供給装置が、前記耐圧容器の前記ガス導入口に接続され、前記第 1 のガス供給装置および前記第 2 のガス供給装置により、前記反応容器内および前記耐圧容器内の雰囲気圧力が、それぞれ独立して制御され、前記反応容器に導入するガスと、前記耐圧容器に導入するガスとが、その純度において異なる請求項 27 から 31 のいずれかに記載の方法。

【請求項 36】

前記反応容器に導入するガスの純度が、99.9%以上であり、前記耐圧容器に導入するガスの純度が、99%以下である請求項 35 記載の方法。

【請求項 37】

前記耐圧容器が、さらにガス排出口を有する請求項 32 から 36 のいずれかに記載の方法。

【請求項 38】

第 1 のガス流量調整器を介して前記第 1 のガス供給装置から前記反応容器にガスが導入され、前記反応容器の前記ガス排出口と第 1 の圧力調整器とが接続され、第 2 のガス流量調整器を介して前記第 2 のガス供給装置から前記耐圧容器にガスが導入され、前記耐圧容器

の前記ガス排出口が第２の圧力調整器に接続され、前記第１のガス流量調整器および第１の圧力調整器によって前記反応容器内の雰囲気圧力が制御され、前記第２のガス流量調整器および第２の圧力調整器によって前記耐圧容器内の雰囲気圧力が制御される請求項３７記載の方法。

【請求項３９】

結晶製造に先立ち、前記反応容器および前記耐圧容器に対し、不純物ガス除去処理を行う請求項２７から３８のいずれかに記載の方法。

【請求項４０】

不純物ガス除去処理が、ベーキングおよび真空排気の少なくとも一方の処理である請求項３９記載の方法。

【請求項４１】

製造対象の結晶がⅢ族窒化物結晶であり、前記反応容器に導入されるガスが窒素含有ガスを含み、その結晶原料が、Ⅲ族元素を含み、前記窒素とⅢ族元素とを反応させる請求項２７から４０のいずれかに記載の方法。

【請求項４２】

前記Ⅲ族元素が、ガリウム、アルミニウムおよびインジウムからなる群から選択される少なくとも一つであり、前記結晶が $Al_xGa_yIn_{1-x-y}N$ （ただし、 $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$ 、 $0 \leq x + y \leq 1$ ）である請求項４１記載の方法。

【請求項４３】

前記反応容器において、アルカリ金属またはアルカリ土類金属の少なくとも一方からなる融液の存在下でⅡ族元素と窒素とを反応させる請求項４１または４２記載の方法。

【請求項４４】

請求項４１から４３のいずれかに記載の方法により製造されたⅢ族窒化物結晶を含む半導体素子。

【請求項４５】

請求項４１から４３のいずれかに記載の方法により製造されたⅢ族窒化物結晶を含む半導体発光デバイス。

【書類名】 明細書

【発明の名称】 結晶製造装置およびそれを用いた結晶製造方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、結晶製造装置およびそれを用いた結晶製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

窒化ガリウム（GaN）などのIII族窒化物化合物半導体（以下、「III族窒化物半導体」または「GaN系半導体」という場合がある）は、青色や紫外光を発光する半導体素子の材料として注目されている。青色レーザダイオード（LD）は、高密度光ディスクやディスプレイに応用され、また青色発光ダイオード（LED）はディスプレイや照明などに応用される。また、紫外線LDはバイオテクノロジーなどへの応用が期待され、紫外線LEDは蛍光灯の紫外線源として期待されている。

【0003】

LDやLED用のIII族窒化物半導体（例えば、GaN）の基板は、通常、気相エピタキシャル成長によって製造されている。例えば、サファイア基板上にIII族窒化物結晶をヘテロエピタキシャル成長させて、基板が製造されている。しかしながら、気相エピタキシャル成長では、得られる結晶の品質に問題がある。具体的には、この方法で得られる結晶の転位密度は、通常、 $10^8 \text{ cm}^{-2} \sim 10^9 \text{ cm}^{-2}$ であり、転位密度の減少が重要な課題となっている。この課題を解決するために、転位密度を低減する取り組みが行われており、例えば、ELOG（Epitaxial lateral overgrowth）法が開発されているが、この方法では転位密度を下げることはできるが、その実施が煩雑であり、実用化に問題がある。

【0004】

一方、気相エピタキシャル成長ではなく、液相で結晶成長を行う方法も検討されてきた。当初、液相成長法は、超高圧力と超高温を必要としたが、Naフラックス中で結晶を成長する方法が開発され、この結果、圧力と温度の条件を、約700℃で50気圧（ $50 \times 1.01325 \times 10^5 \text{ Pa}$ ）程度にまで下げることが可能となった。最近では、アンモニアを含む窒素ガス雰囲気下においてGaとNaとの混合物を800℃、50気圧（ $50 \times 1.01325 \times 10^5 \text{ Pa}$ ）で融解させ、この融液を用いて96時間の成長時間で、最大結晶サイズが1.2mm程度の単結晶が得られている（例えば、特許文献1参照）。さらに、反応容器を加圧して外部から加熱する結晶成長装置、成長方法が提案されている。（例えば、特許文献2参照）。

【0005】

図10に、液相成長法に使用される製造装置の一例を示す（特許文献3参照）。図示のように、この装置では、耐圧容器702内に、反応容器720が収納されている。前記耐圧容器702内には、断熱材711で囲まれた空間があり、その内壁には加熱器710が配置されており、この空間に前記反応容器720が配置されている。また、前記耐圧容器702の上部には圧力調整器770が配置されている。前記反応容器720には、蓋721が取り付けられており、この蓋721には、貫通孔724が形成されている。

【0006】

この装置を用いたGaN結晶の製造は、例えば、つぎのようにして実施される。すなわち、まず、前記反応容器710にGaおよびNaを入れる。この反応容器710を耐圧容器702内に収容する。そして、前記耐圧容器702内を窒素含有ガス雰囲気で加圧状態にし、かつ加熱器710で加熱すると、前記反応容器720内のGaおよびNaが融解状態となる。同図において、731は融解状態のGaおよびNaを示す。融解状態のGaおよびNaに窒素が溶解し、ここでGaNが生成して、結晶が成長する。

【0007】

また、反応容器にガスを供給する圧力調整器、および耐圧容器にガスを供給する圧力調整器の2つの圧力調整器を有し、反応容器内とその外部にあたる耐圧容器内のガス系統を

独立に制御できる製造装置も提案されている（特許文献4参照。）

【特許文献1】特開2002-293696号公報

【特許文献2】特開2001-102316号公報

【特許文献3】特開2002-68897号公報

【特許文献4】特開2001-58900号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

液相成長法は、製造工程が簡単であり、得られる結晶のサイズも大型化が可能であるというという利点がある。しかし、得られる結晶の品質が、未だ不十分であり、これは、GaN等のIII族窒化物結晶だけでなく、その他の結晶においても問題である。そこで、本発明は、高品質の結晶が製造可能な結晶製造装置およびそれを用いた結晶製造方法の提供を目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0009】

前記目的を達成するために、本発明の装置は、ガス供給装置、反応容器、耐圧容器および加熱器を備え、前記耐圧容器内に前記反応容器が収納され、前記反応容器内に結晶原料（液相成長法に使用するフラックス成分材料を含む。以下同じ。）およびガス（例えば、原料ガス、ドーピングガス、キャリアガスおよびそれらの混合ガス等である。以下同じ。）を導入して前記加熱器で加熱し、かつ加圧雰囲気下で液相成長法により結晶を成長する結晶製造装置であって、前記反応容器は、ガス導入口およびガス排出口を有し、前記ガス導入口を介して前記反応容器と前記ガス供給装置が連結され、前記ガス供給装置から供給されるガスは、まず前記ガス導入口を通り前記反応容器内に導入され、ついで、前記ガス排出口から前記耐圧容器の内部若しくは外部の少なくとも一つに排出される装置である。

【0010】

また、本発明の製造方法は、反応容器内に結晶原料およびガスを導入して加熱器で加熱し、かつ加圧雰囲気下で結晶を成長する結晶製造方法であって、前記反応容器は、ガス導入口およびガス排出口を有し、前記ガス導入口を介して前記反応容器とガス供給装置が連結され、前記ガス供給装置から供給されるガスを、まず前記ガス導入口を通して前記反応容器内に導入し、ついで、前記ガス排出口から前記耐圧容器の内部若しくは外部の少なくとも一つに排出する方法である。

【発明の効果】

【0011】

本発明者等は、前記目的を達成するために、一連の研究を重ねた。その研究過程で、反応容器に導入されるガス中の不純物が、得られる結晶の品質に悪影響を与えていることを突き止め、さらに研究を重ねたところ、反応容器に導入されるガスに不純物が混入するのは、耐圧容器に原因があることを突き止めた。すなわち、従来の装置は、ガスを耐圧容器内に導入し、このガスが、反応容器内に導入される仕組みになっている。このため、加熱器（ヒータ）、断熱材および耐圧容器の内壁等に付着している水分や酸素等の不純物がガスを介して結晶成長の場に混入し、これが得られる結晶の品質に悪影響を及ぼすのである。これに対し、本発明の装置および方法では、ガスが耐圧容器を介さず反応容器に直接導入されるため、加熱器（ヒータ）、断熱材および耐圧容器に付着した不純物が結晶成長の場に混入することを防止でき、その結果、得られる結晶の品質を向上させることが可能である。さらに不純物制御を行うことにより、常にガス供給装置から不純物の少ないガスを供給できるので、結晶中のドーピング濃度を制御しやすいという特徴を有する。また、従来の装置では、例えば、アルカリ金属の融液を用いて結晶成長を行う場合には、蒸発したアルカリ金属が、ガスの供給管や供給装置に流れ込んでそれらを腐食したり、前記腐食によって生じた溶解物が結晶成長の場に混入し、得られる結晶の品質に悪影響を及ぼすことがあった。これに対し、本発明の装置および方法では、反応容器にガス導入口に加えてガス排出口が設けられているので、ガスが常に一方向に流れ、蒸発したアルカリ金属がガス

の供給管やガス供給装置に流れ込むことはなく、その結果、得られる結晶の品質を向上させることが可能である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0012】

本発明において、液相成長法とは、原料ガスを含むガスの雰囲気下、アルカリ金属等のフラックスを含む融液中で、結晶成長を行う方法を言う。

【0013】

本発明の装置において、前記ガス導入口および前記ガス排出口に、それぞれガス開閉機構および接続部が配置されており、かつ前記反応容器は、前記耐圧容器内部から着脱自在であることが好ましい。また、この装置を利用した本発明の製造方法において、結晶製造に先立ち、前記耐圧容器外において、不活性ガスの雰囲気下、結晶原料を前記反応容器に入れ、前記ガス開閉機構を閉じて前記反応容器を密閉し、この反応容器を前記耐圧容器内に収納し、前記接続部により前記ガス供給装置と接続し、前記ガス開閉機構を開き、この状態で前記ガスを前記反応容器内に導入することが好ましい。このようにすれば、結晶原料等が外気と接触することを防止でき、さらに得られる結晶の品質が向上する。例えば、アルカリ金属やアルカリ土類金属のフラックスを用いてIII族窒化物結晶を製造する場合、アルカリ金属等は酸化しやすいが、この装置および製造方法であれば、アルカリ金属等の酸化を防止でき、得られる結晶の品質がさらに優れたものとなる。なお、前記耐圧容器外において、不活性ガスの雰囲気下、結晶原料を反応容器に入れた後に、さらに、前記反応容器を加熱して前記結晶原料の融液を形成することが好ましい。このようにすれば、例えば、アルカリ金属やアルカリ土類金属のフラックスを用いてIII族窒化物結晶を製造する場合、フラックスとIII族元素を合金化させることが可能となり、別々にフラックスとIII族元素を融解する場合と比べて、高蒸気圧材料（例えば、アルカリ金属等）の蒸発を抑えることが可能となる。なお、ここで、前記不活性ガスとは、ヘリウムガス、アルゴンガス等の希ガスまたは窒素等、各プロセス温度において結晶原料と反応しないガスのことである。また、窒素は、低温では不活性ガスとみなせるが、結晶成長温度では不活性ガスではなく反応ガスとなる。ここで、前記融液を攪拌する工程を含むことがさらに好ましい。前記融液の攪拌の方法は、特に制限されず、例えば、反応容器の底を高温にして熱対流を利用して攪拌する方法、融液に回転モータに接続されたプロペラを浸漬し、そのプロペラを回転させて攪拌する方法等が挙げられる。前記プロペラの材質は、特に制限されず、例えば、アルミナ、単結晶サファイア、窒化ホウ素（BN）、タンゲステン、タンタル、 Y_2O_3 、CaO、MgOなどのIII族元素やアルカリ金属と反応しにくいものを用いることができる。結晶原料の加熱と攪拌を併用する事により、さらに結晶原料の均一化を高速とすることが可能となる。また、温度勾配やプロペラによる攪拌は、常圧（例えば、グローブボックス内）で行う事が可能となる。この結果、高压容器内で行う場合に比べて、反応容器内で行う事の方が、はるかに容易となる。

【0014】

本発明の装置において、前記ガス導入口およびガス排出口の内径は、10mm以下であることが好ましく、5mm以下であることがより好ましく、0.5～2mmの範囲であることがさらに好ましい。

【0015】

本発明の装置において、前記ガス導入口およびガス排出口の少なくとも一方に、余長部が設けられていることが好ましい。前記余長部の形状は、特に制限されないが、コイル状や波形状であることが好ましい。このようにすれば、蒸発した結晶原料が、余長部の管壁に衝突して外部に攪拌することが困難となり、反応容器外へ放出されるのを抑制することができる。例えば、アルカリ金属の融液の存在下でIII族窒化物結晶を製造する場合、アルカリ金属の蒸気は高い腐食性を持つが、この装置であれば、アルカリ金属の蒸気が反応容器外へ放出を抑制することができ、加熱器等が腐食するのを防止できる。なお、前記余長部は、その内部で結晶原料が凝固するのを防ぐことができるので、反応容器を耐圧容器内に設置したときに加熱器に近い位置にくるように形成することがより好ましい。前記余

長部の長さは、特に制限されないが、5 mm以上であることが好ましく、20 mm以上であることがより好ましく、100 mm以上であることがさらに好ましい。余長部を長くすることにより、フラックス成分の反応容器外部への拡散を最小限に抑えることが可能となる。

【0016】

本発明の装置において、前記ガス供給装置で供給されたガスにより、前記反応容器内および前記耐圧容器内の双方の雰囲気圧力が制御されてもよい。この場合、本発明の装置は、さらに、ガス流量調整器および圧力調整器を有し、前記ガス流量調整器を介して前記ガス供給装置から前記反応容器にガスが導入され、前記耐圧容器がガス排出口を有し、このガス排出口に前記圧力調整器が接続され、前記ガス流量調整器および圧力調整器によって、前記反応容器内および前記耐圧容器内の雰囲気圧力が制御されることが好ましい。この場合、本発明の製造方法では、前記耐圧容器および前記反応容器に導入されるガスは、同一のものとなる。

【0017】

本発明の装置では、さらに、回収装置を有し、前記圧力調整器に前記回収装置が接続され、前記回収装置によって、蒸発した結晶原料が回収されることが好ましい。このようにすれば、蒸発した結晶原料が装置外の大気に放出されるのを防ぐことができる。前記回収装置で結晶原料（主に蒸気圧の高いアルカリ金属やアルカリ土類金属）を回収する方法は、特に制限されず、例えば、多孔質セラミック、多孔質金属等の多孔質材料に吸着させる方法等が挙げられる。また、例えば、アルカリ金属やアルカリ土類金属の融液を用いてⅠ族窒化物結晶を製造する場合、前記回収装置において、アルカリ金属等の蒸気を酸素と反応させ、水に吸収させて回収し、その後中和処理を行う方法であってもよい。一般に、半導体製造プロセスでは、わずかなアルカリ金属やアルカリ土類金属等の汚染も嫌われる。前記回収装置の設置により、例えば、他の半導体製造装置の近くに本装置を設置する場合でも、蒸発物の主成分であるアルカリ金属やアルカリ土類金属等の汚染をなくすことが可能となる。

【0018】

本発明の装置において、前記ガス供給装置が、第1のガス供給装置および第2のガス供給装置を含み、前記耐圧容器が、ガス導入口を有し、前記第1のガス供給装置が前記反応容器の前記ガス導入口に接続され、前記反応容器のガス排出口は、前記耐圧容器外部と直接連通し、前記第2のガス供給装置が、前記耐圧容器の前記ガス導入口に接続され、前記第1のガス供給装置および前記第2のガス供給装置により、前記反応容器内および前記耐圧容器内の雰囲気圧力が、それぞれ独立して制御されてもよい。前記耐圧容器は、さらにガス排出口を有してもよい。この場合、本発明の装置は、さらに、第1のガス流量調整器、第2のガス流量調整器、第1の圧力調整器および第2の圧力調整器を有し、前記第1のガス流量調整器を介して前記第1のガス供給装置から前記反応容器にガスが導入され、前記反応容器の前記ガス排出口と前記第1の圧力調整器とが接続され、前記第2のガス流量調整器を介して前記第2のガス供給装置から前記耐圧容器にガスが導入され、前記耐圧容器の前記ガス排出口が前記第2の圧力調整器に接続され、前記第1のガス流量調整器および第1の圧力調整器によって前記反応容器内の雰囲気圧力が制御され、前記第2のガス流量調整器および第2の圧力調整器によって前記耐圧容器内の雰囲気圧力が制御されることが好ましい。この場合、本発明の装置および製造方法において、前記耐圧容器および前記反応容器に導入するガスは、異なっても良いし同一であってもよい。異なる場合、ガスの種類が異なっても良いし、種類は同一であるが純度が異なっても良い。例えば、前記反応容器に導入するガスを窒素とし、前記耐圧容器に導入するガスを希ガスまたは空気とすることができる。また、前記反応容器に導入するガスの純度を99.9%以上とし、前記耐圧容器に導入するガスの純度を99%以下とすることができる。

【0019】

本発明の装置では、さらに、回収装置を有し、前記圧力調整器に前記回収装置が接続され、前記回収装置によって、蒸発した結晶原料が回収されることが好ましい。前記回収装

置で結晶原料を回収する方法については、前述のとおりである。

【0020】

本発明の装置では、前記ガスの供給が、一組の流量調整器と圧力調整器の組み合わせで制御されてもよい。反応容器内の温度を、例えば、室温から結晶成長温度（例えば、80℃）まで上昇させると、反応容器内や耐圧容器内のガス温度が上昇し膨張する。したがって、流量調整器のみや圧力調整器のみでは、ガスの膨張を考えると、供給するガスの量を一定に保つことが難しい。そこで、流量調整器と圧力調整器を組み合わせることにより、加熱器の温度が変化している時でも、反応容器や耐圧容器へのガスの供給量を一定に保ち、かつ雰囲気圧力を一定に保つことが可能となる。この結果、特に蒸発の激しいアルカリ金属等の反応容器内での蒸発をほとんど抑制し、必要最小限のガスの流れを最適に制御することが可能となる。前記流量調整器および圧力調整器は、従来のものが使用可能である。

【0021】

本発明の装置において、前記加熱器は、特に制限されず、例えば、誘導加熱型ヒータ（高周波コイル）、抵抗加熱ヒータ（ニクロム、カンタル、SiC、MoSi₂ヒータ等）等があり、この中で、高温時に不純物ガスの発生が少ない誘導加熱型ヒータを使用することが好ましい。

【0022】

本発明の製造方法において、結晶製造に先立ち、前記反応容器および前記耐圧容器に対し、不純物ガス除去処理を行うことが好ましい。前記不純物ガス除去処理としては、特に制限されず、例えば、ベーキング、真空排気およびこれらを組み合わせた方法等がある。

【0023】

本発明の装置および製造方法において、製造対象の結晶がIII族窒化物結晶であり、前記反応容器に導入されるガスが窒素含有ガスを含み、その結晶原料が、ガリウム、アルミニウムおよびインジウムからなる群から選択される少なくとも一つのIII族元素を含み、前記窒素とIII族元素とを反応させることが好ましい。この場合、前記窒素含有ガスは、例えば、窒素ガス、アンモニアガス若しくは前記両ガスの混合ガス等である。前記III族元素が、ガリウム、アルミニウムおよびインジウムからなる群から選択される少なくとも一つであることが好ましく、前記結晶が $Al_xGa_yIn_{1-x-y}N$ （ただし、 $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$ 、 $0 \leq x + y \leq 1$ ）であることが好ましい。

【0024】

本発明の装置および製造方法は、反応容器において、アルカリ金属またはアルカリ土類金属の少なくとも一方からなる融液の存在下でIII族元素と窒素とを反応させることが好ましい。本発明において、前記融液とIII族元素の混合溶液中に窒素が溶解し、III族元素と窒素とが反応することが好ましい。前記アルカリ金属としては、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウムおよびセシウムが挙げられ、前記アルカリ土類金属としては、例えば、カルシウム、ストロンチウム、バリウムなどがあげられ、これらは単独で使用してもよいし、2種類以上併用してもよい。

【0025】

次に、本発明の半導体素子は、本発明の製造方法により製造されたIII族窒化物結晶を含む半導体素子である。また、本発明の半導体発光デバイスは、本発明の製造方法により製造されたIII族窒化物結晶を含む半導体発光デバイスである。

【実施例1】

【0026】

次に、本発明について、例を挙げて説明する。

【0027】

図1の構成図に、本発明の装置の一例を示す。図示のように、この装置は、ガス供給装置180、反応容器120、耐圧容器102および加熱器110を備え、前記耐圧容器102内に前記反応容器120が収納され、前記反応容器120内に、坩堝130が配置可能である。前記耐圧容器102は、その上部に蓋103が配置されて密閉可能となってお

り、また前記耐圧容器 102 の内壁付近に、断熱材 111 が配置され、この断熱材 111 で覆われた空間に、加熱器 110 が配置され、この加熱器 110 で囲われる状態で、前記反応容器 120 が配置されている。前記反応容器 120 は、蓋 121 で上部が閉塞可能となっている。ガス供給装置 180 にはパイプ 122 が接続され、このパイプ 122 の途中には、流量調整器 160、接続部 150 およびガス開閉機構（バルブ）140 が配置され、前記パイプ 122 の先端は、前記反応容器 120 の蓋 121 に形成されたガス導入管に接続されている。また、前記蓋 121 の別の部分に形成されたガス排出口からは、その他のパイプ 123 の一端が接続され、このパイプ 123 の途中にはガス開閉機構（バルブ）141 が配置され、前記パイプ 123 の他端は、前記耐圧容器内に位置している。なお、本発明において使用する坩堝は、特に制限されず、例えば、アルミナ、単結晶サファイア、窒化ホウ素（BN）、タンゲステン、タンタル、 Y_2O_3 、CaO、MgO などの III 族元素やアルカリ金属と反応しにくい材料製のものをを用いることができる。なお、本発明において、坩堝は、必須ではなく、前記反応容器に結晶原料を投入して、この中で結晶成長させてもよい。また、坩堝を用いる場合には、蒸発した結晶原料の拡散を抑制するために、前記坩堝にガス導入用の微小な孔の開いた蓋をかぶせてもよい。

【0028】

図 5 に、前記装置に用いる反応容器の形状の一例を示す。図 1 では、ガス導入口およびガス排出口に接続されるパイプ 122、123 の長さ（高さ）を同じとしたが、図 5 に示すように、ガス排出口に接続されるパイプを、ガス導入口に接続されるパイプより短く（低く）してもよい。このようにすれば、蒸発した結晶原料が流れていきやすいガス排出口に接続されたパイプを加熱器に近づけることができ、ガス排出口に接続されたパイプ内で結晶原料が凝固するのを防ぐことができる。図 6 に、前記装置に用いる反応容器の形状のその他の例を示す。図示のように、ガス導入口やガス排出口に接続されたパイプには、余長部を設けてもよい。前記余長部の形状、長さ等については、前述のとおりである。また、これらの反応容器の形状については、以下の例においても同様である。

【0029】

この装置を用いた結晶製造について、III 族窒化物結晶の製造を例にとり、図 7 のフローチャートに基き説明する。この例の製造方法は、以下の 6 工程を含む。

- （7-1）不純物除去（任意工程）
- （7-2）結晶原料投入
- （7-3）反応容器の密閉
- （7-4）耐圧容器内への配置とガス系統接続（ガス導入側）
- （7-5）加圧制御、ガスフロー制御
- （7-6）結晶成長

以下、具体的に上記の各工程について説明する。

【0030】

（7-1）不純物除去

上記のように、この工程は任意工程であるが、反応容器 120 や坩堝 130 等に対しプリベークや真空排気等により不純物除去を行うことが好ましい。なお、坩堝 130 を使用せずに、反応容器 120 に結晶原料 131 を投入してもよい。プリベーク等は、前記反応容器 120 等への結晶原料 131 の投入前に行う。

【0031】

（7-2）結晶原料投入

次に、反応容器 120 内若しくは坩堝 130 内に結晶原料 131 を投入する。結晶原料である III 族元素およびフラックス原料であるアルカリ金属やアルカリ土類金属を、所望の量だけ秤量し、反応容器 120 若しくは坩堝 130 内に配置する。前記フラックス原料は、空気中では、酸素や水分と反応するので、例えば、不活性ガス（ヘリウムガス、アルゴンガスなどの希ガスまたは窒素）で置換したグローブボックス中などで設置を行う。この際に、反応容器 120 若しくは坩堝 130 を加熱して、前記 III 族元素およびフラックス原料の融液を形成し、前記融液の攪拌を行うことが好ましい。前記融液の攪拌の方法と

しては、前述のとおりである。前記融液の攪拌は、グローブボックス中で行ってもよいし、後述の反応容器の密閉、耐圧容器内への配置の後、耐圧容器内で行ってもよいが、グローブボックス中で各種攪拌作業を行う方が、高圧容器内で行うよりはるかに容易になる。また、必要により、種結晶を同時に反応容器 120 若しくは坩堝 130 内に設置してもよい。前記種結晶としては、例えば、気相成長による III 族窒化物結晶薄膜などを用いることができる。前記種結晶は、前記融液の攪拌の後に、前記融液に浸漬させることが好ましい。例えば、前記種結晶の設置を、前記種結晶が前記融液に浸漬しないように、反応容器 120 若しくは坩堝 130 を傾けた状態で行えば、前記融液の攪拌が終わるまで、前記種結晶を前記融液に浸漬させずに済む。

【0032】

(7-3) 反応容器の密閉

反応容器 120 に蓋 121 で蓋をする。この際、必要に応じ、ネジやガスケットなど用いる。さらに、前記 2 つの開閉機構（バルブ 140、141）を、グローブボックス（例えば、グローブボックス内部の露点 -80°C 以下）中で閉じることにより、前記反応容器 120 内を、密閉状態にする。

【0033】

(7-4) 耐圧容器内への配置とガス系統接続（ガス導入側）

次に、反応容器 120 を、耐圧容器 102 内に配置し、前記反応容器 120 とガス供給装置 180 とを、接続部 150 により接続する。この状態で、ガス導入側のガス開閉機構（バルブ）140 を開いて、反応容器 120 内部にガスを導入する。そして、反応容器 120 内の圧力が常圧より多少高くなったときに前記ガス排出側のガス開閉機構（バルブ）141 を開くことにより、反応容器 120 内をガスで置換すると共に、耐圧容器 102 内にガスを排出する。そして、耐圧容器 102 内に充満したガスは、ガス排出パイプによって外部に排出される。この時のガスの流れは、ガス供給装置 180、反応容器 120 および耐圧容器 102 の順序であるので、耐圧容器 102 の内壁等の不純物が反応容器 120 内に混入することがなく、また外気が反応容器 120 に流れ込むことも防止できる。ガスの導入の初期において、耐圧容器 102 に蓋 103 で蓋をする。なお、このガスの導入に先立ち、若しくはガスの導入の際に、耐圧容器 102 内を、例えば、真空ポンプなどを用いて排気してもよい。耐圧容器 102 内部を真空排気している時は、反応容器 120 内に空気が逆流しない程度にガスを流しつつ、耐圧容器 102 内の空気が十分排気できたときに、ガス導入口からのガス導入を一度停止し、耐圧容器 102 内を高真空に排気する。これにより、加熱器 110、断熱材 111 および耐圧容器 102 の内壁などに付着した酸素や水分などの不純物ガスを除去することが可能となる。

【0034】

(7-5) 加圧制御、ガスフロー制御

次に、ガスで耐圧容器 102 内を加圧する。前述のように、ガスは、反応容器 120 を通って耐圧容器 102 内に流れるため、耐圧容器 102 に取り付けられた 1 台の圧力調整器 170 で、反応容器 120 内の圧力も調整可能であり、また流量調整器 160 も 1 台でよい。所定の圧力になったとき、圧力調整器 170 により、耐圧容器 102 内の圧力を一定に保つ。このとき、反応容器 120 内の圧力と耐圧容器 102 内の圧力が、ほぼ同じになるため、反応容器 120 において耐圧性は不要であり、高価な耐圧素材の反応容器を用いる必要は無く、例えば、通常の SUS、アルミナ等の安価な反応容器を用いることが可能となる。前記反応容器と耐圧容器の圧力は、例えば、 $2 \sim 100$ 気圧（ $2 \times 1.01325 \times 10^5 \sim 100 \times 1.01325 \times 10^5 \text{ Pa}$ ）の範囲であり、好ましくは、 $5 \sim 80$ 気圧（ $5 \times 1.01325 \times 10^5 \sim 80 \times 1.01325 \times 10^5 \text{ Pa}$ ）の範囲であり、より好ましくは、 $10 \sim 60$ 気圧（ $10 \times 1.01325 \times 10^5 \sim 60 \times 1.01325 \times 10^5 \text{ Pa}$ ）の範囲である。

【0035】

(7-6) 結晶成長

次に、反応容器 120 を、加熱器（ヒータ）110 で所望の温度（成長温度）に加熱す

ることにより、反応容器 120 内に原料融液を形成する。前記成長温度は、例えば、600～1100℃の範囲であり、好ましくは、700～1000℃の範囲であり、より好ましくは、800～950℃の範囲である。ここで、ガスは、耐圧容器 102 を経由せず、反応容器 120 に直接導入されているので、耐圧容器 102 内部のヒータ 110 や断熱材 111 から発生する不純物ガスの汚染の影響をなくすることができる。また、流量調整器 160 により、ガスの流量を調整することにより、反応容器 120 内への不純物ガスの流れ込み（逆流）を防止できる。ガスの流量は、例えば、10～1000 mL／分の範囲であり、好ましくは、20～300 mL／分の範囲であり、より好ましくは、50～200 mL／分の範囲である。

【0036】

このような工程により、例えば、1 インチ（2.54 cm）～2 インチ（5.08 cm）の径で、厚み 0.5～2 mm 程度の厚膜の III 族窒化物結晶を再現性よく高品位で成長することが可能である。

【実施例 2】

【0037】

次に、本発明の装置のその他の例を、図 4 の構成図に示す。この例の装置は、前記実施例 1 の装置において、圧力調整器に回収装置を接続した以外は、図 1 に示す装置と、同じ構成であり、これを使用した製造方法も同じである。図 4 に示すように、この装置では、圧力調整器 470 に回収装置 490 が接続されている。この例では、回収容器が設けられているので、蒸発した結晶原料が、装置外の大気へ放出されるのを防ぐことができる。なお、図 4 において、480 はガス供給装置、460 は流量調整器、450 は接続部、440 および 441 はガス開閉機構（バルブ）、402 は耐圧容器、403 は前記耐圧容器 402 の蓋、420 は反応容器、421 は反応容器 420 の蓋、430 は坩堝、410 は加熱器、411 は断熱材を、それぞれ示す。

【実施例 3】

【0038】

次に、本発明の装置のさらにその他の例を、図 2 の構成図に示す。この例の装置は、前記実施例 1 の装置において、加熱器として高周波加熱器を用い、これに伴い、断熱材の配置を変更した以外は、図 1 に示す装置と、同じ構成であり、これを使用した製造方法も同じである。図 2 に示すように、この装置では、反応容器 220 の周囲に断熱材 212 が配置され、これを囲む状態で、高周波加熱器 212 が配置されている。また、高周波加熱器 212 を使用することから、反応容器 220 には、例えば、アルミナなどのセラミック材を用い、また、坩堝 230 として、例えば、タングステンやタンタル等の導電性のある金属を用いることにより、必要な部分を有効に加熱することが可能となる。この例では、坩堝 230 や結晶原料 231 のみを加熱するので、断熱材を薄くすることが可能となる。したがって、高周波加熱器 212 および断熱材 211 からの不純物ガスを最小限に抑えることが可能となり、実施例 1 の場合と比べて、より高純度の結晶を成長することが可能となる。なお、図 2 において、280 はガス供給装置、260 は流量調整器、270 は圧力調整器、250 は接続部、240 および 241 はガス開閉機構（バルブ）、202 は耐圧容器、203 は前記耐圧容器 202 の蓋、221 は反応容器 220 の蓋を、それぞれ示す。また、この例では、実施例 2 に示した回収装置を、圧力調整器 270 に接続してもよい。

【実施例 4】

【0039】

次に、本発明の装置のさらにその他の例を、図 3 の構成図に示す。この例の装置は、図 1 に示す装置に加えて、第 2 のガス供給装置 381 を備える。また、図 1 に示す装置と異なり、反応容器 320 の蓋 321 に形成されたガス排出口に接続されているパイプ 323 が、接続部 351 により第 1 の圧力調整器 370 に接続され、耐圧容器 302 の外部と直接連通している。そして、耐圧容器 302 は、ガス導入口およびガス排出口を有し、前記第 2 のガス供給装置 381 は、第 2 のガス流量調整器 361 を介して前記耐圧容器 302 の前記ガス導入口に接続されている。さらに、前記耐圧容器 302 の前記ガス排出口は、

第2の圧力調整器371に接続されている。それ以外は、図1に示す装置と、同じ構成である。なお、この例では、耐圧容器にガス排出口設けるかどうかは任意であり、ガス排出口を設けず、図3に示した第2の圧力調整器371をなくした構成としてもよい。この場合、361としてはリーク機能つき圧力調整器を用いる。また、この例では、実施例2に示した回収装置を、第1の圧力調整器370に接続してもよい。なお、図3において、380は第1のガス供給装置、360は第1の流量調整器、350は接続部、340および341はガス開閉機構（バルブ）、303は耐圧容器302の蓋、330は坩堝、310は加熱器、311は断熱材を、それぞれ示す。この例では、反応容器320内の圧力と、耐圧容器302内の圧力とを、独立に制御することが可能となる。したがって、耐圧容器302内部への反応容器320の設置時および結晶成長中に、反応容器320内部を、耐圧容器302から完全に切り離れたガス系統として成長作業を行うことが可能となる。

【0040】

この装置を用いた結晶製造について、III族窒化物結晶の製造を例にとり、図8のフローチャートに基き説明する。この例の製造方法は、以下の6工程を含む。

（8-1）不純物除去（任意工程）

（8-2）結晶原料投入

（8-3）反応容器の密閉

（8-4）耐圧容器内への配置とガス系統接続（ガス導入側、ガス排出側）

（8-5）反応容器、耐圧容器を独立に加圧制御、ガスフロー制御

（8-6）結晶成長

上記工程のうち、（8-1）～（8-3）までの工程は、実施例1と同じである。（8-4）～（8-6）の工程について、以下に説明する。

【0041】

（8-4）耐圧容器内への配置とガス系統接続（ガス導入側、ガス排出側）

反応容器320を、耐圧容器302内に配置し、前記反応容器320と第1のガス供給装置380とを、接続部350により接続し、前記反応容器320と第1の圧力調整器370とを、その他の接続部351で接続する。この状態で、実施例1と同様にして、反応容器320内部にガスを導入する。なお、このガスの導入に先立ち、若しくはガス導入の際に、配管内の不純物ガスを排気するために、ガス導入側のガス開閉機構（バルブ）340およびガス放出側のガス開閉機構（バルブ）341を開き、反応容器内を一度真空排気してもよい。

【0042】

（8-5）反応容器、耐圧容器を独立に加圧制御、ガスフロー制御

次に、第1のガス供給装置380から供給されるガスで反応容器320内を加圧し、第2のガス供給装置381から供給されるガスで耐圧容器302内を加圧する。前記反応容器320内の圧力は、第1の流量調整器360と第1の圧力調整器370との組み合わせで、前記耐圧容器302内の圧力は、第2の流量調整器361と第2の圧力調整器371との組み合わせで、それぞれ独立に制御する。この時、反応容器320の圧力と耐圧容器302の圧力とは、同じであってもよいし、異なってもよい。耐圧容器302の圧力の方が反応容器320の圧力より高ければ、反応容器320の密閉性が向上する。また、反応容器320の圧力と耐圧容器302の圧力とを、実効的にほぼ同じになるように調整すれば、反応容器320の耐圧性をほとんど不要とすることができる。前記反応容器320と耐圧容器302の圧力は、実施例1と同様である。

【0043】

（8-6）結晶成長

次に、実施例1と同様にして、結晶成長を行う。結晶成長中は、反応容器320中に所望の流量のガスを流し続ける。これにより、反応容器320の壁面などに吸着した不純物ガスの影響を受けずに、高純度のガスを常に結晶原料に供給することが可能となり、その結果、高純度のIII族窒化物結晶の溶液を維持することが可能となる。この時、ガスとしては、反応容器320内部のみに高純度ガスを使用することが可能であり、耐圧容器302

内のガスの純度や種類には影響を受けないという特徴がある。例えば、第2のガス供給装置381から耐圧容器302に導入するガスとして純度99%のアルゴンまたは99%の窒素ガスなどを用い、また、第1のガス供給装置380から反応容器320に導入されるガスとしては、99.9~99.99999%程度の高純度ガスを用いることも可能である。この場合、反応容器320の大きさは、成長する結晶サイズより多少大きい程度であればよく、耐圧容器302に比べて非常に小さくすることが可能なので、高価な高純度ガスの消費量を少なくできるという特徴がある。また、耐圧容器302に導入されるガスに、例えば、アルゴンなどのガスを使用すれば、反応容器320に、安価なステンレス容器などを用いてもさびなどを発生させないことが可能である。さらに、反応容器320にニッケル合金（例えば、インコネルやハステロイ）などの高温下でも酸化されにくい材料製のものを用いた場合、耐圧容器302に導入されるガスは、空気でもよい。この例では、反応容器320に導入されるガス系統と耐圧容器302に導入されるガス系統とを、独立に圧力や流量の制御をする必要があり、ガスの制御が幾分複雑になるものの、前述のとおり、反応容器320に導入されるガスにのみ高純度ガスを使用すればよく、その結果、装置のランニングコストを安価にできるという特徴がある。さらに、耐圧容器内のガスを酸素を含むガス（例えば、空気等）を使用した場合、抵抗加熱でも非常に高温まで使用できるモリブデン系ヒータ（ MoSi_2 ヒータ等）を使用可能であり、特にAlN系材料の結晶成長に有利であるという特徴を有する。

【0044】

このような工程により、例えば、耐圧容器302に導入されるガスとして99.9%の窒素ガスを用い、反応容器320としてステンレス容器を用い、坩堝330としてアルミナを用いた場合、反応容器302および耐圧容器302の圧力40気圧（ $40 \times 1.03125 \times 10^5 \text{ Pa}$ ）、成長温度800℃、成長時間100時間で、1インチ（2.54 cm）~2インチ（5.08 cm）のテンプレート上に厚み1 mm程度のIII族窒化物結晶を成長することが可能である。

【実施例5】

【0045】

次に、本発明の半導体素子について説明する。これは、本発明の製造方法で得られるIII族窒化物結晶を基板として用いた半導体素子である。図9に、本発明の半導体素子90の一例の構造を示す。

【0046】

まず、本発明の製造方法で得られるIII族窒化物結晶を用いた基板91上に、キャリア密度が 5×10^{18} 以下になるようにSiをドーピングしたn形GaNからなるコンタクト層92を形成する。GaN系の結晶（GaとNを含む結晶）では、不純物としてSiを添加するとGaの空孔が増加する。このGaの空孔は容易に拡散するため、この上にデバイスを作製すると寿命などの点で悪影響を与える。そのため、キャリア密度が 5×10^{18} 以下になるようにドーピング量を制御する。

【0047】

次に、コンタクト層92上に、n形 $\text{Al}_{0.07}\text{Ga}_{0.93}\text{N}$ からなるクラッド層93とn形GaNからなる光ガイド層94とを形成する。次に、 $\text{Ga}_{0.8}\text{In}_{0.2}\text{N}$ からなる井戸層（厚さ約3 nm）とGaNからなるバリア層（厚さ約6 nm）とによって構成された多重量子井戸（MQW）を活性層95として形成する。次に、p形GaNからなる光ガイド層96とp形 $\text{Al}_{0.07}\text{Ga}_{0.93}\text{N}$ からなるクラッド層97と、p形GaNからなるコンタクト層98とを形成する。これらの層は、公知の方法で形成できる。半導体素子90は、ダブルヘテロ接合型の半導体発光デバイスであり、MQW活性層95におけるインジウムを含む井戸層のエネルギーギャップが、アルミニウムを含むn形およびp形クラッド層のエネルギーギャップよりも小さい。一方、光の屈折率は、MQW活性層95の井戸層が最も大きく、以下、光ガイド層、クラッド層の順に小さくなる。

【0048】

コンタクト層98の上部には、幅が2 μm 程度の電流注入領域を構成する絶縁膜99が

形成されている。p 形のクラッド層 9 7 の上部および p 形のコンタクト層 9 8 には、電流狭窄部となるリッジ部が形成されている。

【0049】

p 形のコンタクト層 9 8 の上側には、コンタクト層 9 8 とオーミック接触する p 側電極 1 0 0 が形成されている。p 側電極 1 0 0 は、ニッケル (N i) と金 (A u) との積層体からなる。

【0050】

n 形のコンタクト層 9 2 の上側には、コンタクト層 9 2 とオーミック接触する n 側電極 1 0 1 が形成されている。n 側電極 1 0 1 は、チタン (T i) とアルミニウム (A l) との積層体からなる。

【0051】

上記方法で製造された半導体発光デバイスのデバイス評価を行った。得られた半導体発光デバイスに対して、p 側電極と n 形電極との間に順方向の所定の電圧を印加すると、M Q W 活性層に p 側電極から正孔、n 側電極から電子が注入され、M Q W 活性層において再結合し光学利得を生じて、発振波長 4 0 4 n m でレーザ発振を起こすことが可能である。

【0052】

この例の半導体発光デバイスは、アルカリ金属系フラックスを用いた液相成長で得られる低転位の結晶を基板として用いるため、従来の高転位密度の G a N 基板上に作製した半導体発光デバイスと比較して、しきい値の低下、発光効率の向上、信頼性の向上が可能となる。

【0053】

なお、例えば、サファイア基板上に気相成長により I I I 族窒化物結晶薄膜を成長させた基板を種結晶として用い、本発明の製造方法で G a N 結晶を得た場合には、G a N 結晶以外のサファイア部分を研磨などにより除去し、G a N 基板を作製し、その上にデバイスを作製することも可能である。

【0054】

以上より、本発明の製造方法によって得られる I I I 族窒化物結晶を基板として用い、さらに、この基板上に I I I 族窒化物結晶をエピタキシャル成長させることによって、L D や L E D などの半導体素子を備える半導体装置が得られる。なお、この例では、本発明の製造方法によって得られる I I I 族窒化物結晶の一例として、G a N の例を示したが、本発明はこれに制限されず、それ以外の本発明の製造方法によって得られる I I I 族窒化物結晶を用いても、L D や L E D などの半導体素子を備える半導体装置が得ることができる。

【0055】

また、この例では、発光デバイスとしての半導体素子の例を示したが、本発明はこれに制限されず、本発明の製造方法によって得られる I I I 族窒化物結晶を用いて、例えば、電界効果トランジスタ (F E T) などの電子デバイスを作製できる。

【産業上の利用可能性】

【0056】

以上説明したように、本発明によれば、良質な I I I 族窒化物結晶を成長するための装置、およびそれを用いた I I I 族窒化物結晶の製造方法、ならびにそれによって得られる I I I 族窒化物結晶を使用した特性の良好な I I I 族窒化物半導体素子を実現することが可能となる。

。

【図面の簡単な説明】

【0057】

【図 1】 本発明の結晶製造装置の一例の構成を示す模式図である。

【図 2】 本発明の結晶製造装置のその他の例の構成を示す模式図である。

【図 3】 本発明の結晶製造装置のさらにその他の例の構成を示す模式図である。

【図 4】 本発明の結晶製造装置のさらにその他の例の構成を示す模式図である。

【図 5】 本発明の反応容器の形状の一例を示す模式図である。

【図 6】 本発明の反応容器の形状のその他の例を示す模式図である。

【図 7】 本発明の製造方法の一例を示すフローチャート図である。

【図 8】 本発明の製造方法のその他の例を示すフローチャート図である。

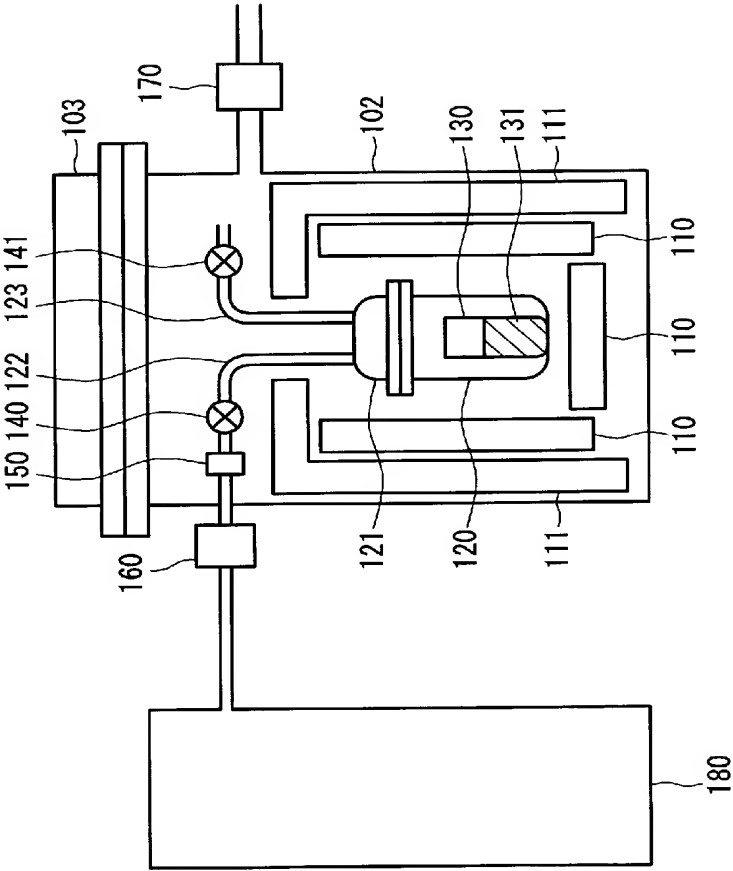
【図 9】 本発明の製造方法によって得られる結晶を使用した半導体素子の一例を示す模式断面図である。

【図 10】 従来の結晶育成装置の一例の構成を示す模式図である。

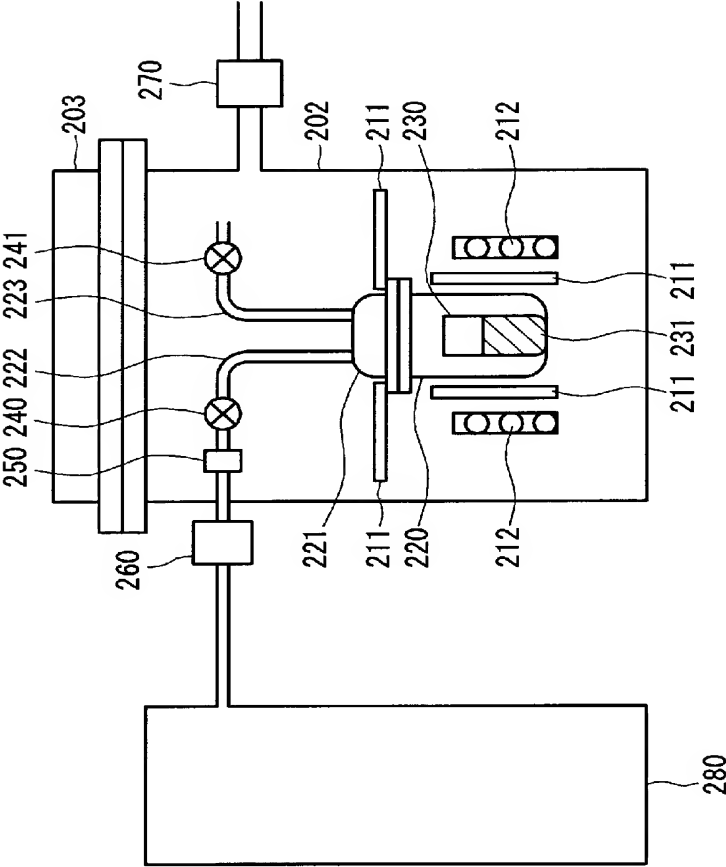
【符号の説明】

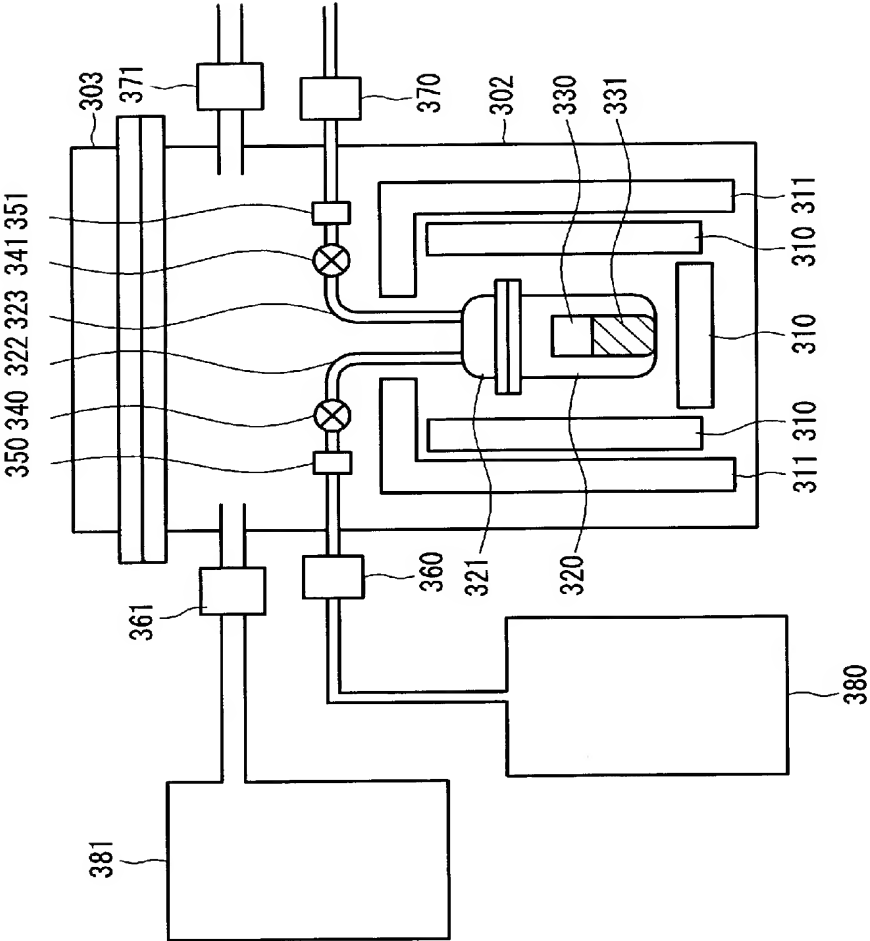
【0058】

102、202、302、402、702 耐圧容器
103、203、303、403 耐圧容器の蓋
110、310、710、410 加熱器
111、211、311、411、711 断熱材
120、220、320、420、720 反応容器
121、221、321、421、721 反応容器の蓋
122、123、222、223、322、323、422、423 パイプ
130、230、330、430 坩堝
131、231、331、431、731 結晶原料
140、141、240、241、340、341、440、441 ガス開閉機構（バルブ）
150、250、350、351、450 接続部
160、260、360、361、460 ガス流量調整器
170、270、370、371、470 圧力調整器
180、280、380、480 ガス供給装置
212 高周波加熱器
381 第2のガスの供給装置
724 貫通孔
90 半導体素子
91 基板
92、98 コンタクト層
93、97 クラッド層
94、96 光ガイド層
95 多重量子井戸層
99 絶縁膜
100 p側電極
101 n側電極

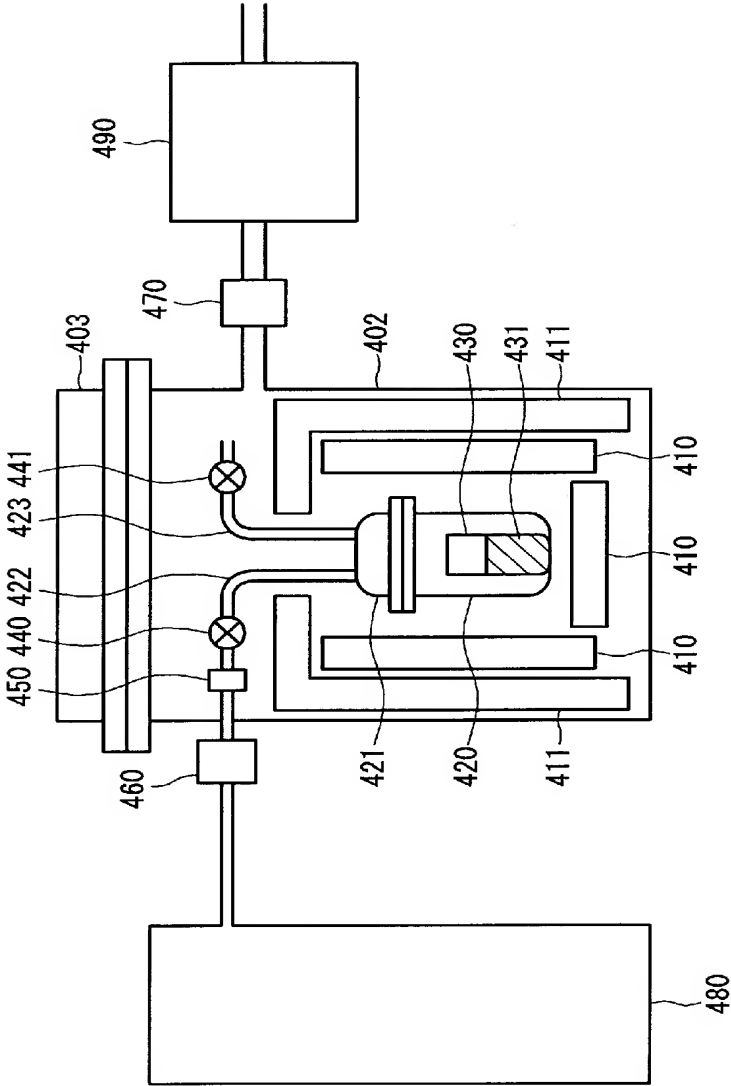


【図 2】

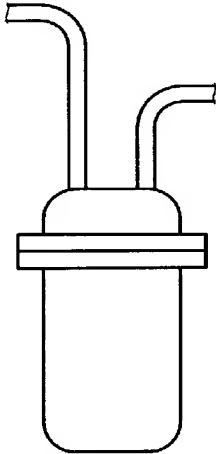




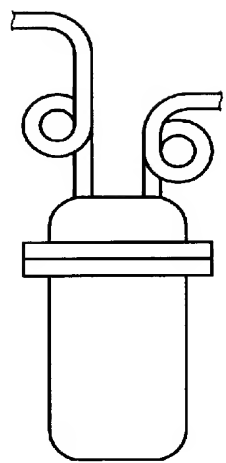
【図 4】

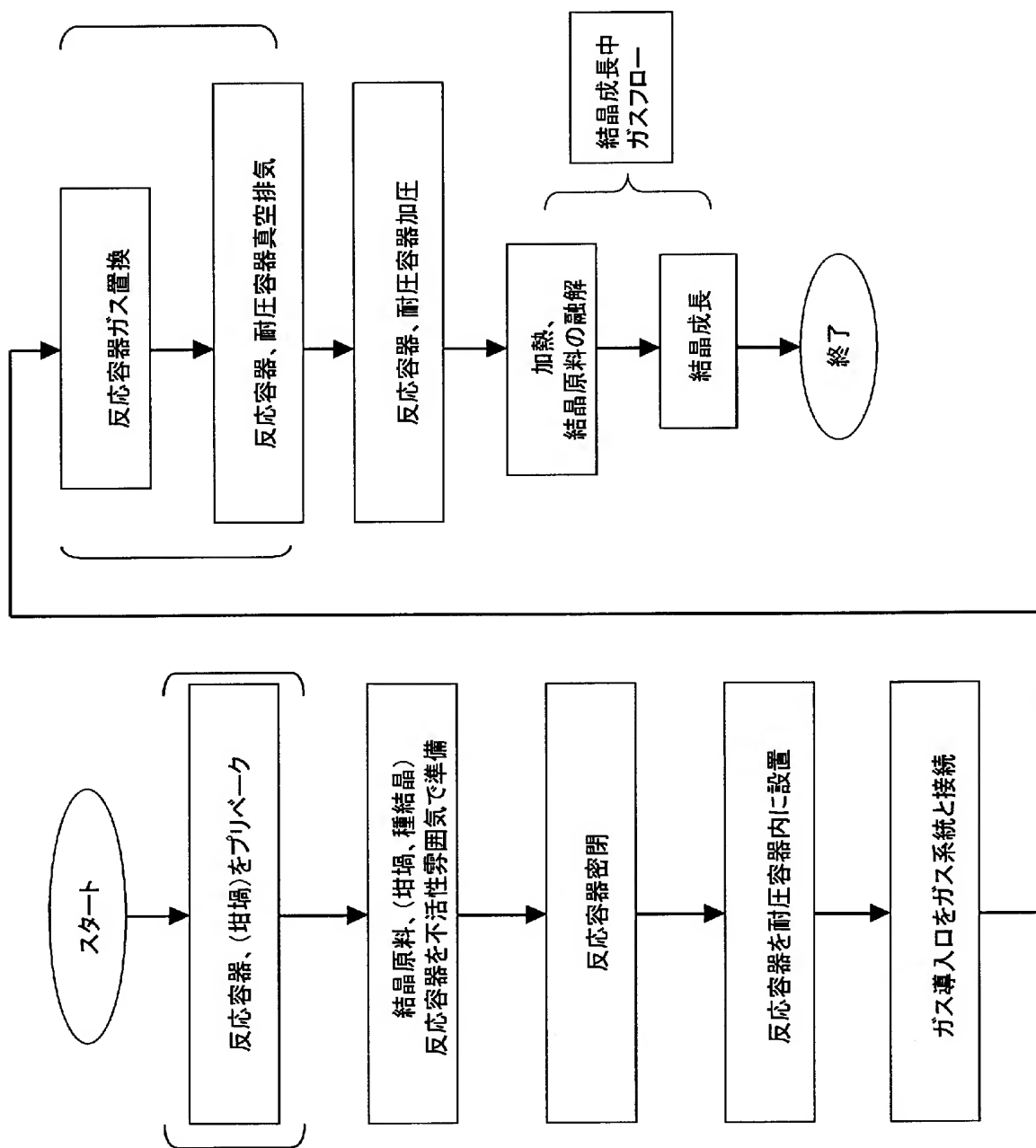


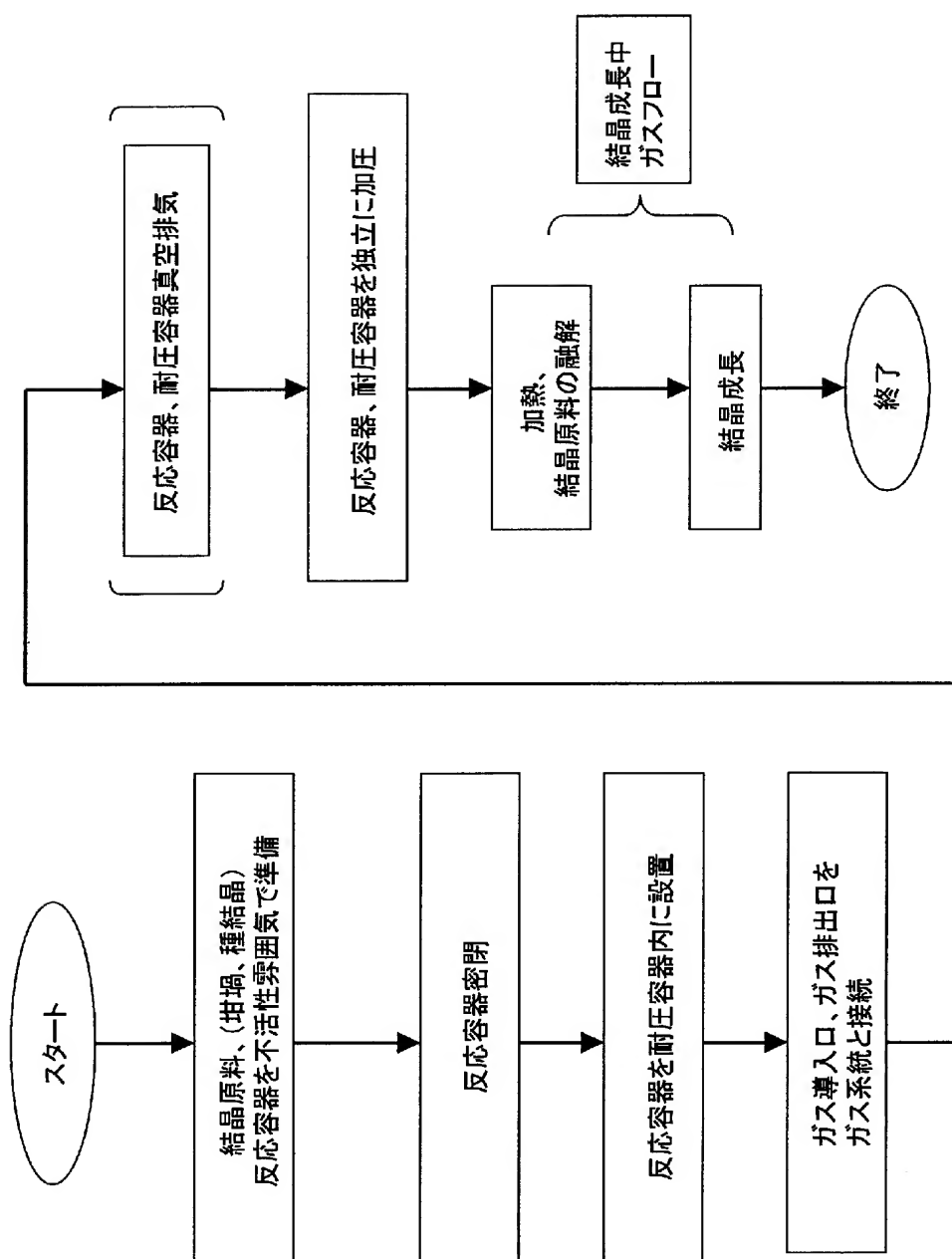
【図 5】

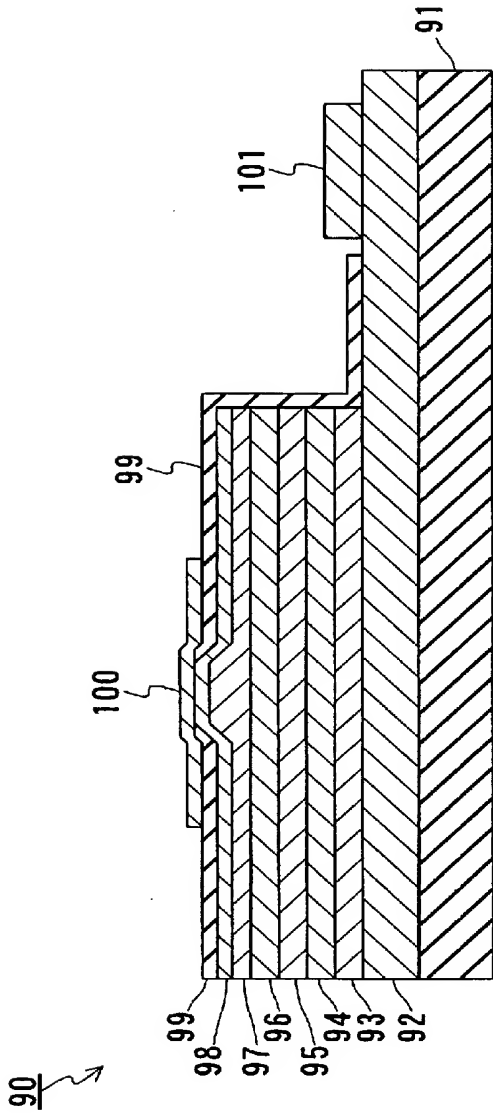


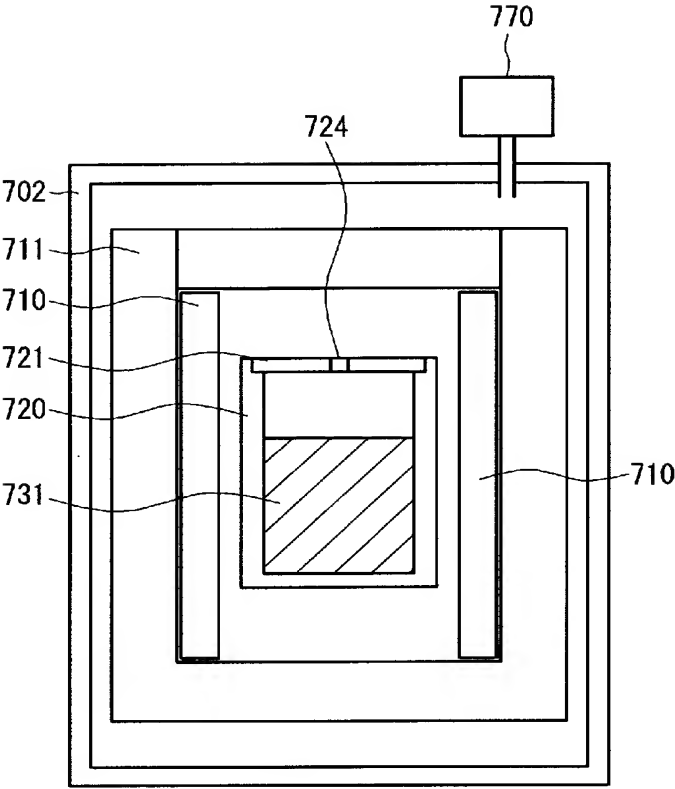
【图 6】











【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高品質の結晶が製造可能な結晶製造装置およびそれを用いた結晶製造方法を提供する。

【解決手段】 反応容器 120 内に結晶原料 131 および原料ガスを導入して加熱器 110 で加熱し、かつ加圧雰囲気下で結晶を成長する。ガス供給装置 180 から供給されるガスを、まず前記反応容器のガス導入口に接続されたパイプ 122 を通して前記反応容器 120 内に導入し、ついで、前記反応容器のガス排出口に接続されたその他のパイプ 123 から耐圧容器 102 の内部に排出する。ガスが耐圧容器 102 を介さず反応容器 120 に直接導入されるため、耐圧容器 102 に付着した不純物が結晶成長の場に混入することを防止でき、その結果、得られる結晶の品質を向上させることが可能である。

【選択図】 図 1

出願人履歴

0 0 0 0 0 5 8 2 1

19900828

新規登録

大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地

松下電器産業株式会社

5 9 8 0 5 8 2 9 8

19980501

新規登録

大阪府交野市私市 8 － 1 6 － 9

森 勇介